



US 5,266,71

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 91108248.5

⑮ Int. Cl. 5: C25B 3/02

⑯ Anmeldetag: 22.05.91

⑭ Priorität: 31.05.90 DE 4017575  
31.05.90 DE 4017576

⑰ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
W-6700 Ludwigshafen(DE)

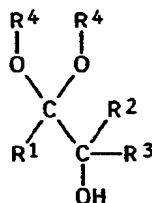
⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
11.12.91 Patentblatt 91/50

⑯ Erfinder: Hermeling, Dieter, Dr.  
Zum Ordenswald 73 f  
W-6730 Neustadt(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI NL

⑯ Verfahren zur Herstellung von alpha-Hydroxymethylacetalen und alpha-Hydroxymethyl-ketalen.

⑯ Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Hydroxymethylacetalen und  $\alpha$ -Hydroxymethylketalen der allgemeinen Formel I



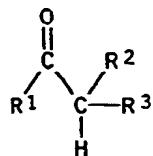
(I),

in der die Substituenten

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyalkyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxycarbonyl oder Cyano substituiertes Aryl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylalkyl, oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gemeinsam eine gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy und/oder Halogen ein- bis zweifach substituierte (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- oder (CH=CH)<sub>m</sub>-Gruppe, in der n für 1 bis 10 und m für 1 bis 3 steht und

C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl

R<sup>4</sup> bedeuten, indem man eine Carbonylverbindung der allgemeinen Formel II



(II),

in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die obengenannte Bedeutung haben, mit einem Alkanol der allgemeinen Formel III

R<sup>4</sup>-OH (III),

in der R<sup>4</sup> die obengenannte Bedeutung hat, in Gegenwart eines Hilfselektrolyten und 0,1 bis 5 Gew.% Wasser elektrochemisch oxidiert bzw. die Herstellung von  $\alpha$ -Hydroxymethylarylketonen (I) aus Arylmethylketonen (II') mit einem Aldehyd (III') in Gegenwart eines Hilfselektrolyten und 0 bis 5 Gew.-% Wasser durch elektrochemische Oxidation.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Hydroxymethylacetalen und  $\alpha$ -Hydroxymethylketalen durch elektrochemische Oxidation von Carbonylverbindungen mit Alkanolen in Gegenwart eines Hilfselektrolyten und gegebenenfalls Wasser.

Aus J.Chem.Soc. Perkin I, 73-77, (1986) ist die elektrochemische Oxidation von aliphatischen Aldehyden und Ketonen unter basischen Bedingungen zu  $\alpha$ -Hydroxyacetalen und -ketalen bekannt. Die Oxidation unter neutralen Bedingungen führt nur zu geringen Ausbeuten (JP-A 57/188 684).

In der JP-A-57/188 686 wird die  $\alpha$ -Hydroxylierung von aliphatischen Aldehyden und Ketonen in neutraler Lösung in Gegenwart größerer Mengen Wasser direkt zu den  $\alpha$ -Hydroxyaldehyden und  $\alpha$ -Hydroxyketonen beschrieben. Nach diesen Methoden sind jedoch zahlreiche  $\alpha$ -Hydroxyverbindungen nicht oder nur schwer zugänglich.

Aus Tetrahedron Letters 25, 691-694 (1984) und aus J. Org. Chem., 51, 130-135 (1986) ist die Herstellung von  $\alpha$ -Hydroxymethylarylketalen aus schwer zugänglichen Ausgangsverbindungen unter basischen Bedingungen in mehrstufigen Reaktionen mit langen Reaktionszeiten bekannt.

Die elektrochemische Oxidation von aliphatischen Aldehyden und Ketonen mit anodisch erzeugtem "J<sup>+</sup>" in Gegenwart eines Alkohols unter basischen Bedingungen zu den entsprechenden  $\alpha$ -Hydroxyacetalen und -ketalen ist in J. Chem. Soc., Perk. I, 73-77 (1986) beschrieben. Die Oxidation unter neutralen Bedingungen liefert nur geringe Ausbeuten (JP-A-57/188 684). Die Bildung von  $\alpha$ -Hydroxyverbindungen aus aromatischen Ketonen ist nicht beschrieben. Vielmehr ist aus Tetrahedron Letters 30, 371-374 (1989) bekannt, daß Arylketone unter ähnlichen Bedingungen, d.h. in alkoholischer Lösung, aber mit Jod/Lithiumperchlorat als Hilfselektrolyt entweder gar nicht oxidiert werden oder nur zu den Ketalen reagieren. In Gegenwart von Orthoestern unter ansonsten unveränderten Bedingungen findet keine 2-Hydroxylierung sondern eine 1,2-Umlagerung des Arylrestes zu 2-Alkyl-2-arylessigsäureestern statt.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuheben.

Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Hydroxymethylacetalen und  $\alpha$ -Hydroxymethylketalen der allgemeinen Formel I



35

in der die Substituenten

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyalkyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>- Alkoxy carbonyl oder Cyano substituiertes Aryl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylalkyl, oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gemeinsam eine gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy und/oder Halogen ein- bis zweifach substituierte (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- oder

40 45 R<sup>4</sup>

(CH=CH)<sub>m</sub>-Gruppe, in der n für 1 bis 10 und m für 1 bis 3 steht und C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl

bedeuten, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Carbonylverbindung der allgemeinen Formel II



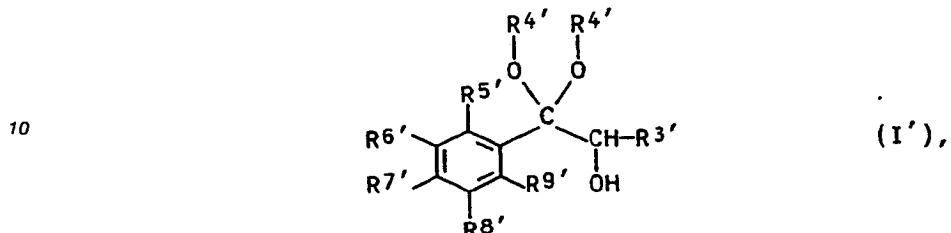
55

in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die obengenannte Bedeutung haben, mit einem Alkanol der allgemeinen Form I III

R<sup>4</sup>-OH (III),

in der  $R^4$  die obengenannte Bedeutung hat, in Gegenwart eines Hilfselektrolyten und 0,1 bis 5 Gew.% Wasser elektrochemisch oxidiert, ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Hydroxymethylarylketalen der allgemeinen Formel I'

5



15

in der die Substituenten

$R^3'$

Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkinyl,  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkoxyalkyl,  $C_4$ - bis  $C_{20}$ -Alkenyloxyalkyl,  $C_3$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkyl oder  $C_4$ - bis  $C_{20}$ -Cycloalkyl-alkyl,

20

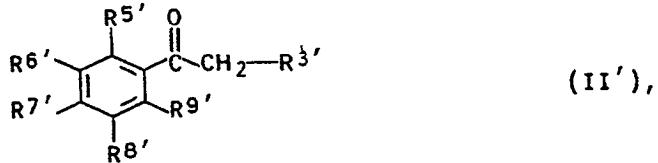
$R^4'$   $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkyl und

$R^5', R^6', R^7', R^8', R^9'$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxy,  $C_2$ - bis  $C_8$ -Alkenyl,  $C_3$ - bis  $C_8$ -Alkenyloxy,  $C_2$ - bis  $C_8$ -Alkinyl,  $C_3$ - bis  $C_8$ -Alkinyloxy, Halogen, Cyan, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy,  $C_2$ - bis  $C_8$ -Alkoxy carbonyl,  $C_3$ - bis  $C_8$ -Alkenyloxy carbonyl,  $C_3$ - bis  $C_8$ -Alkinyl-oxy carbonyl oder  $R^5'$  und  $R^6'$  oder  $R^6'$  und  $R^7'$  gemeinsam eine gegebenenfalls durch  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxy und/ oder Halogen ein- bis zweifach substituierte  $(CH_2)^n'$ - oder  $(CH=CH)^m'$ -Gruppe, in der  $n'$  für 1 bis 10 und  $m'$  für 1 bis 3 steht,

gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Arylmethylketon der allgemeinen Formel II'

30

35



in der  $R^3'$  die oben genannten Bedeutungen haben, mit einem Alkanol der allgemeinen Formel III'

40

$R^4'-OH$  (III'),

in der  $R^4'$  die oben genannten Bedeutungen hat, in Gegenwart eines Hilfselektrolyten und 0,1 bis 5 Gew.-% Wasser elektrochemisch oxidiert.

Als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen  $\alpha$ -Hydroxymethylacetale und  $\alpha$ -Hydroxymethylketale I bzw. Arylmethylketone II' kommen prinzipiell alle Aldehyde und Ketone der allgemeinen Formeln II und II' in Betracht, die unter den Elektrolysebedingungen inerte Substituenten tragen.

Als Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$ ,  $R^3$  bis  $R^9'$  und Indices  $n$ ,  $n'$ ,  $m$  und  $m'$  in den Formeln I bis III und I' bis III' kommen unabhängig voneinander für das Verfahren folgende Bedeutungen in Betracht:

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$

50

- Wasserstoff,
- unverzweigtes oder verzweigtes  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, vorzugsweise unverzweigtes oder verzweigtes  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec-Pentyl, tert-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, iso-Octyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, iso-Undecyl, n-Dodecyl und iso-Dodecyl,
- unverzweigtes oder verzweigtes  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkenyl, vorzugsweise unverzweigtes oder verzweigtes  $C_2$ - bis  $C_8$ -Alkenyl, wie Allyl, 2-Buten-1-yl, 4-Buten-2-yl, 4-Buten-1-yl, 2-Penten-1-yl und 2,2-Dimethylpenten-1-yl,

- unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkinyl, vorzugsweise unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkinyl, wie Propinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl und 4,4-Dimethylbut-2-in-1-yl,
- C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl,
- C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-alkyl, bevorzugt C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylalkyl, wie Cyclopentyl-methyl, 2-Cyclopentyl-ethyl, 1-Cyclopentyl-ethyl, Cyclohexyl-methyl, 1-Cyclohexyl-ethyl und 2-Cyclohexyl-ethyl,
- unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxylalkyl, bevorzugt unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Hydroxylalkyl, wie Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl und 3-Hydroxypropyl,
- Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, bevorzugt Phenyl,
- ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl substituiertes Aryl, bevorzugt ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl, wie 2-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 3-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl und 3,4,5-Trimethylphenyl,
- ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy substituiertes Aryl, bevorzugt ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl, wie 2-Methoxyphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl und 3,4,5-Trimethoxyphenyl,
- ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl substituiertes Aryl, bevorzugt ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub> bis C<sub>2</sub>-Fluor- und Chloralkyl Phenyl, besonders bevorzugt ein- bis dreifach durch Trifluormethyl und Trichlormethyl, substituiertes Phenyl, wie 4-Trifluormethylphenyl und 4-Trichlormethylphenyl,
- ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Aryl, bevorzugt ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>2</sub>-Fluor- und Chloralkoxy Phenyl, besonders bevorzugt ein- bis dreifach durch Trifluormethoxy und Trichlormethoxy substituiertes Phenyl, wie Trifluormethoxyphenyl,
- ein- bis dreifach durch Halogen substituiertes Aryl, bevorzugt ein- bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes Phenyl, wie 4-Chlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 4-Fluorphenyl und 4-Fluor-3-chlorphenyl,
- ein- bis dreifach durch Halogenphenyl substituiertes Aryl, bevorzugt ein- bis dreifach durch Fluor- und/oder Chlorphenyl substituiertes Phenyl wie (4-Chlorphenyl)-phenyl,
- ein- bis dreifach durch Halogenphenoxy substituiertes Aryl, bevorzugt ein- bis dreifach durch Fluor- und/oder Chlorphenoxy substituiertes Phenyl, wie (4-Fluorphenoxy)-phenyl,
- ein- bis dreifach durch Carboxy substituiertes Aryl, bevorzugt ein- bis dreifach durch Carboxy substituiertes Phenyl, wie 2-Carboxyphenyl, 3-Carboxyphenyl und 4-Carboxyphenyl,
- ein- bis dreifach durch C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxycarbonyl substituiertes Phenyl, bevorzugt ein- bis dreifach durch C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl substituiertes Phenyl, wie 4-Methoxycarbonylphenyl, 4-Ethoxycarbonylphenyl, 2-Methoxycarbonylphenyl, 2-Ethoxycarbonylphenyl und 3-Methoxycarbonylphenyl,
- ein- bis dreifach durch Cyano substituiertes Aryl, bevorzugt ein- bis dreifach durch Cyano substituiertes Phenyl, wie 2-Cyanophenyl, 3-Cyanophenyl und 4-Cyanophenyl,
- C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylalkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylalkyl wie Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl und Phenylisopropyl,
- im Arylteil ein- bis dreifach durch Halogen substituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl-alkyl, bevorzugt im Phenylteil ein- bis dreifach durch Fluor oder Chlor C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenyl-alkyl, wie 4-Fluorbenzyl, 4-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl und 3,4-Dichlorbenzyl,
- im Arylteil ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl-alkyl, bevorzugt im Phenylteil ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenyl-alkyl, besonders bevorzugt im Phenylteil ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>2</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl, wie 4-Methylbenzyl, 4-Ethylbenzyl und 4-Methylphenethyl,
- im Arylteil ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl-alkyl, bevorzugt im Phenylteil ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl, besonders bevorzugt im Phenylteil ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>2</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl, wie 4-Methoxybenzyl, 4-Ethoxybenzyl und 4-Methoxyphenethyl,
- im Arylteil ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, substituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylalkyl, bevorzugt im Phenylteil ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>2</sub>-Fluor- und Chloralkyl substituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl, besonders bevorzugt im Phenylteil ein- bis dreifach durch Trifluormethyl und Trichlormethyl substituiertes C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Phenylalkyl, wie 4-Trifluormethylbenzyl und 4-Trichlormethylbenzyl,
- im Arylteil ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogen-alkoxy substituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylalkyl, bevorzugt im Phenylteil ein- bis dreifach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy substituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl, besonders bevorzugt ein- bis dreifach durch Trifluormethoxy und Trichlormethoxy substi-

tuiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl, wie 4-Trifluormethoxybenzyl und 4-Trichlormethoxybenzyl;

- ein- bis dreifach durch Halogenphenyl substituiertes C<sub>7</sub>- C<sub>20</sub>-Arylalkyl, bevorzugt ein- bis dreifach durch Fluor- und/oder Chlorphenyl substituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl, wie 4-Chlorphenethyl und 4-Fluorphenethyl,

5      - ein- bis dreifach durch Halogenphenoxy substituiertes C<sub>7</sub>- C<sub>20</sub>-Arylalkyl, bevorzugt ein- bis dreifach durch Fluor- und/oder Chlorphenoxy substituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl, wie 2-Chlorphenoxyethyl und 4-Chlorphenoxyethyl,

- ein- bis dreifach durch Carboxy substituiertes C<sub>7</sub>- C<sub>20</sub>-Arylalkyl, bevorzugt ein- bis dreifach durch Carboxy substituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl, wie 4-Carboxybenzyl, 4-Carboxyphenethyl, 2-Carboxybenzyl und 2-Carboxyphenethyl,

10     - ein- bis dreifach durch C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl substituiertes C<sub>7</sub>- C<sub>20</sub>-Arylalkyl, bevorzugt ein-bis dreifach durch C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl substituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl, wie 4-Methoxycarbonylbenzyl, 2-Methoxycarbonylbenzyl, 4-Ethoxycarbonylbenzyl und 2-Ethoxycarbonylbenzyl,

- ein- bis dreifach durch Cyano substituiertes C<sub>7</sub>- C<sub>20</sub>-Arylalkyl, bevorzugt ein- bis dreifach durch Cyano substituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl, wie 2-Cyanobenzyl, 4-Cyanobenzyl, 2-Cyanophenethyl und 4-Cyanophenethyl,

15     - durch ein, zwei oder drei Phenylgruppen substituiertes Phenyl, wie 2-(Phenyl)phenyl, 3-(Phenyl)phenyl, 4-(Phenyl)-phenyl und 3,4-(Diphenyl)-phenyl,

- durch ein, zwei oder drei Phenoxygruppen substituiertes Phenyl, wie 4-Phenoxyphenyl und 2-Phenoxyphenyl,

20     - durch Halogen und C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl zwei- oder dreifach substituiertes Phenyl, wie 2-Methyl-4-chlorphenyl und 3-Methyl-4-fluorphenyl,

- durch Halogen und C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy zwei- oder dreifach substituiertes Phenyl, wie 3-Chlor-4-methoxyphenyl,

25     - durch Halogen und C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl zwei- oder dreifach substituiertes Phenyl, wie 2-Chlor-4-trifluormethylphenyl,

- durch Halogen und Phenoxy zwei- oder dreifach substituiertes Phenyl, wie 3-Chlor-4-phenoxyphenyl,

30     - durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy zwei- oder dreifach substituiertes Phenyl, wie 2-Methyl-4-methoxyphenyl,

- durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl zwei- oder dreifach substituiertes Phenyl, wie 3-Methyl-4-trichlormethylphenyl,

35     - durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und Phenoxy zwei-oder dreifach substituiertes Phenyl, wie 2-Methyl-4-phenoxyphenyl,

- durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy und C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl zwei- oder dreifach substituiertes Phenyl, wie 3-Trifluormethyl-4-methoxyphenyl,

40     - durch C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkoxy und Phenoxy zwei-oder dreifach substituiertes Phenyl, wie 3-Methoxy-4-phenoxyphenyl,

- durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl und Phenoxy zwei-oder dreifach substituiertes Phenyl, wie 3-Trifluormethyl-4-phenoxyphenyl,

45     - durch Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkoxy dreifach substituiertes Phenyl, wie 2-Chlor-3-tert.-butyl-4-methoxyphenyl,

- durch Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl dreifach substituiertes Phenyl, wie 2-Methyl-3-chlor-4-trifluormethylphenyl,

50     - durch Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und Phenoxy dreifach substituiertes Phenyl, wie 4-Chlor-2-ethyl-3-phenoxyphenyl,

- durch Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy und C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl dreifach substituiertes Phenyl, wie 3-Chlor-4-methoxy-3-trifluormethylphenyl,

55     - durch Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy und Phenoxy dreifach substituiertes Phenyl, wie 2-Fluor-4-ethoxy-3-phenoxyphenyl,

- durch Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl und Phenoxy dreifach substituiertes Phenyl, wie 4-Fluor-3-trifluormethyl-2-phenoxyphenyl,

60     - durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy und C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl dreifach substituiertes Phenyl, wie 4-Methyl-3-methoxy-2-trichlormethylphenyl,

- durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy und Phenoxy dreifach substituiertes Phenyl, wie 4-Methyl-3-ethoxy-2-phenoxyphenyl,

65     - durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl und Phenoxy dreifach substituiertes Phenyl, wie 2-Methyl-4-trifluormethyl-3-phenoxyphenyl,

- durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl und Phenoxy dreifach substituiertes Phenyl, wie 4-

- Methoxy-2-trichlormethyl-3-phenoxyphenyl,
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gemeinsam
  - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, wie CH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> und (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, bevorzugt (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, besonders bevorzugt (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>,
  - (CH = CH)<sub>m</sub>, wie (CH = CH), (CH = CH)<sub>2</sub>, (CH = CH)<sub>3</sub>, bevorzugt (CH = CH)<sub>2</sub>, (CH = CH)<sub>3</sub> besonders bevorzugt (CH = CH)<sub>2</sub>,
- n
  - 1 bis 6, vorzugsweise 3 bis 6, besonders bevorzugt 3 und 4,
- m
  - 1 bis 3, vorzugsweise 2 und 3, besonders bevorzugt 2.
- R<sup>3</sup>
  - Wasserstoff
  - unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, iso-Undecyl, n-Dodecyl und iso-Dodecyl, besonders bevorzugt unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl,
  - unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyl, vorzugsweise unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkenyl, wie Vinyl, Allyl, Buten-1-yl, Buten-2-yl, Buten-3-yl, Penten-1-yl, Penten-2-yl, Penten-3-yl, Penten-4-yl, Hexen-1-yl, Hexen-2-yl, Hexen-3-yl und Hexen-4-yl,
  - unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkinyl, vorzugsweise unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkinyl, wie Ethinyl, 1-Propin-3-yl, 1-Butin-3-yl, 1-Pentin-3-yl, 1-Hexin-5-yl, 1-Heptin-6-yl und 1-Octin-7-yl,
  - unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxyalkyl, bevorzugt unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxyalkyl, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxymethyl, sec.-Butoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, n-Pentoxytmethyl, iso-Pentoxytmethyl, sec.-Pentoxytmethyl, tert.-Pentoxytmethyl, neo-Pentoxytmethyl, 1,2-Dimethylpropoxymethyl, n-Hexoxymethyl, iso-Hexoxymethyl, sec.-Hexoxymethyl, n-Heptoxytmethyl, iso-Heptoxytmethyl, Methoxy-1-ethyl, Ethoxy-1-ethyl, n-Propoxy-1-ethyl, iso-Propoxy-1-ethyl, n-Butoxy-1-ethyl, iso-Butoxy-1-ethyl, sec.-Butoxy-1-ethyl, tert.-Butoxy-1-ethyl, n-Pentoxy-1-ethyl, iso-Pentoxy-1-ethyl, sec.-Pentoxy-1-ethyl, tert.-Pentoxy-1-ethyl, neo-Pentoxy-1-ethyl, 1,2-Dimethylpropoxy-1-ethyl, n-Hexoxy-1-ethyl, iso-Hexoxy-1-ethyl, sec.-Hexoxy-1-ethyl, Methoxy-2-ethyl, Ethoxy-2-ethyl, n-Propoxy-2-ethyl, iso-Propoxy-2-ethyl, n-Butoxy-2-ethyl, iso-Butoxy-2-ethyl, sec.-Butoxy-2-ethyl, tert.-Butoxy-2-ethyl, n-Pentoxy-2-ethyl, iso-Pentoxy-2-ethyl, sec.-Pentoxy-2-ethyl, tert.-Pentoxy-2-ethyl, neo-Pentoxy-2-ethyl, 1,2-Dimethylpropoxy-2-ethyl, n-Hexoxy-2-ethyl, iso-Hexoxy-2-ethyl und sec.-Hexoxy-2-ethyl,
  - unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyloxyalkyl, bevorzugt unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkenyloxyalkyl, wie Allyloxymethyl, Allyoxy-1-ethyl, Allyoxy-2-ethyl, Allyoxy-1-propyl und Allyloxy-2-propyl,
  - C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl,
  - C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-alkyl, bevorzugt C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylalkyl, wie Cyclopentyl-methyl, 2-Cyclopentyl-ethyl, 1-Cyclopentyl-ethyl, Cyclohexyl-methyl, 1-Cyclohexylethyl und 2-Cyclohexylethyl,
- R<sup>4</sup>
  - C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, vorzugsweise unverzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Octyl, besonders bevorzugt unverzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl,
- R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>
  - unabhängig voneinander
  - Wasserstoff
  - C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl,
  - C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy oder tert.-Butoxy, besonders bevorzugt Methoxy oder Ethoxy,
  - C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkenyl, bevorzugt C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkenyl wie Vinyl, Allyl, 3-Buten-1-yl, 2-Buten-1-yl und 1-Buten-1-yl,
  - C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkenyloxy, bevorzugt C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkenyloxy wie Allyloxy, Buten-1-yloxy, Buten-2-yloxy,

Buten-3-yloxy, Penten-1-yloxy, Penten-2-yloxy, Penten-3-yloxy, Penten-4-yloxy, Hexen-1-yloxy und Hexen-2-yloxy,

- C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkinyl, bevorzugt C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkinyl wie Ethinyl, 2-Propin-1-yl und 3-Butin-1-yl,
- C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkinyloxy, bevorzugt C<sub>3</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkinyloxy wie Propinyloxy und Butinyloxy,

5 - Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, b vorzugt Fluor, Chlor und Brom,

- Cyano,
- Phenyl,
- Phenoxy,
- Halogenphenyl, bevorzugt Chlorphenyl wie 2-Chlorphenyl und 4-Chlorphenyl,

10 - Halogenphenoxy, bevorzugt Chlorphenoxy wie 2-Chlorphenoxy und 4-Chlorphenoxy,

- Carboxy,
- C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl, bevorzugt C<sub>2</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, n-Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl und tert.-Butoxycarbonyl,

15 - C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkenyloxy carbonyl, bevorzugt C<sub>3</sub>-bis C<sub>6</sub>-Alkenyloxy carbonyl wie Allyloxy carbonyl, Buten-1-yloxy carbonyl, Penten-1-yloxy carbonyl und Hexen-1-yloxy carbonyl,

- C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkinyloxy carbonyl, bevorzugt C<sub>3</sub>-bis C<sub>5</sub>-Alkinyloxy carbonyl wie Propinyloxy carbonyl und Butinyloxy carbonyl,

20 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> oder R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> gemeinsam

- (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, wie CH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> und (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, bevorzugt (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, besonders bevorzugt (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>,
- (CH=CH)<sub>m</sub>, wie (CH=CH), (CH=CH)<sub>2</sub>, (CH=CH)<sub>3</sub>, bevorzugt (CH=CH)<sub>2</sub>, (CH=CH)<sub>3</sub> besonders bevorzugt (CH=CH)<sub>2</sub>,

25 n

- 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6, besonders bevorzugt 3 und 4,

m

- 1 bis 3, vorzugsweise 2 und 3, besonders bevorzugt 2.

Alle Reste R<sup>5</sup> bis R<sup>9</sup> können ungleich Wasserstoff sein, bevorzugt sind 0 bis 3 ungleich Wasserstoff, besonders bevorzugt sind 0 bis 2 ungleich Wasserstoff.

30 Ein- bis dreifach substituiert bedeutet ein-, zwei- oder dreifach substituiert.

Um eine für die Elektrolyse ausreichende Leitfähigkeit des Elektrolyten zu gewährleisten, wird der Elektrolysemischung ein vorzugsweise halogenhaltiger Hilfselektrolyt zugefügt. Als Hilfselektrolyte kommen beispielsweise elementares Halogen, Alkyhalogenid und Halogenwasserstoff, bevorzugt werden Jodide oder Bromide eingesetzt, wie Ammoniumhalogenide, z.B. Ammoniumbromid, Ammoniumiodid und Tetrabutylammoniumiodid und besonders bevorzugt Metallhalogenide wie Natriumbromid, Natriumiodid, Kaliumiodid und Kaliumbromid, in Betracht.

35 Die Zusammensetzung des Elektrolyten kann in weiten Grenzen gewählt werden. Der Elektrolyt enthält im allgemeinen 0 bis 5 Gew.-% Wasser. Die Elektrolyten können beispielsweise folgende Zusammensetzungen haben:

40 1 bis 49, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Keton der Formel II

50 bis 98,9, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% Alkanol R<sup>2</sup>-OH

0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Hilfselektrolyt und

0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Wasser.

45 Vorzugsweise nimmt man die elektrochemische Oxidation bei Stromdichten von 0,5 bis 25 A/dm<sup>2</sup> und bei Temperaturen von (-20) bis 60 °C, insbesondere 0 bis 40 °C vor. Höhere Temperaturen sind möglich, bringen aber im allgemeinen keine Vorteile. Die Reaktion kann bei vermindertem oder erhöhtem, vorzugsweise jedoch bei Normaldruck (Atmosphärendruck) und in an sich üblichen Elektrolysezellen durchgeführt werden. Vorzugsweise arbeitet man mit ungeteilten Durchflußzellen.

50 Als Anodenmaterialien eignen sich beispielsweise Edelmetalle wie Platin oder Oxide wie Ruthenium- und Chromoxid oder RuO<sub>x</sub>TiO<sub>x</sub>-Mischoxide und bevorzugt Graphit.

Als Kathodenmaterialien kommen in der Regel Eisen, Stahl, Nickel und Edelmetalle wie Platin und bevorzugt Graphit in Betracht.

55 Die Aufarbeitung erfolgt in an sich bekannter Weise, vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Verbindungen I destillativ aufgearbeitet.

55 Bevorzugte Verbindungen I sind nachfolgend tabellarisch aufgeführt:

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
5	Methyl	4-Methoxyphenyl	H	Methyl
	Methyl	2-Methoxyphenyl	H	Methyl
	2-Methoxyphenyl	Methyl	H	Methyl
	Phenyl	Propyl	H	Methyl
10	Methyl	2-Fluorophenyl	H	Methyl
	Methyl	2-Methyl-buten-2-yl	H	Methyl
	2,5-Dimethyl-hexen-2-yl	H	H	Methyl
	Dimethoxymethyl	H	H	Methyl
15	tert.-Butyl	H	H	Methyl
	tert.-Butyl	4-Fluorophenyl	H	Methyl
	Methyl	4-Fluorophenyl	H	Methyl

20

Die Hydroxymethylarylketale I und VI stellen wichtige Vorprodukte für Hydroxyphenone dar und können zu Pflanzenschutzmitteln, Photoinitiatoren, Riechstoffen und pharmazeutischen Produkten umgesetzt werden.

25 Beispiele 1 bis 8

Die Ausgangsverbindungen II wurden in einer ungeteilten Zelle mit II bipolaren Elektroden in einem Elektrolyten, der 45 g Kaliumjodid als Hilfselektrolyt enthielt, einer Elektrolyse unterworfen. Anode wie Kathode bestanden aus Graphit. Die Stromdichte betrug 3,3 A/dm<sup>2</sup> und die Elektrolysetemperatur 25 °C. 30 Der Elektrolyt wurde mit einem Durchfluß von 200 l/h durch die Zelle gepumpt. Die genaue Zusammensetzung des Elektrolyten wie auch weitere Einzelheiten der Beispiele 1 bis 4 und der Versuche 5 bis 8, die zum Vergleich ohne Zusatz von Wasser durchgeführt wurden, sind in Tabelle A zusammengestellt.

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

## 55 Beispiele 9 bis 13

Die Ausgangsverbindungen II' wurden in einer ungeteilten Zelle mit 11 bipolaren Elektroden in einem Elektrolyten, der 45 g Kaliumiodid als Hilfselektrolyten enthielt, einer Elektrolyse unterworfen. Anode wie

Tabelle A

Beispiel Nr.	Verbindung II/ Menge [g]	Methanol/ Menge [g]	Wasser/ Menge [g]	Ladungsmenge [F/mol]	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
1	Cyclohexanon/450	2490	15	2,4	83	
2	3,3-Dimethyl-1-2-butanon/150	2292,5	12,5	4	45	
3	4-Fluor-phenyl-acetaldehyd/300	2640	15	2,5	48	
4	Propiophenon/300	2565	90	3	48	52
Versuche ohne Zusatz von Wasser						
5	Cyclohexanon/450	2505	-	2	57	
6	3,3-Dimethyl-1-2-butanon/160	2295	-	4	34	
7	4-Fluor-phenyl-acetaldehyd/300	2655	-	2,5	41,5	
8	Propiophenon/450	2505	-	3	28	30

auch Kathode bestanden aus Graphit. Die Stromdichte betrug 3,3 A/dm<sup>2</sup> und die Elektrolysetemperatur 25 °C. Der Elektrolyt wurde mit einem Durchfluß von 200 l/h durch die Zelle gepumpt. Die genaue Zusammensetzung des Elektrolyten wie auch weitere Einzelheiten der Beispiele sind in Tabelle B zusammengestellt:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle B

Beispiel Nr.	Verbindung II' / Menge [g]	Alkanol/ Menge [g]	Wasser- gehalt Menge [g]	Ladungsmenge [F/mol]	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
9	Propiophenon/300	MeOH/2565	90	3	48	52
10	Butyrophenon/450	MeOH/2505	-	4,5	68	72
11	Valerophenon/450	MeOH/2505	-	3	30	37
12	p-Methoxypropiophenon/300	MeOH/2640	15	10	55	56
13	p-Methylpropiophenon/250	MeOH/2690	15	3,5	53	53

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Hydroxymethylacetalen und  $\alpha$ -Hydroxymethylketalen der allgemeinen Formel I

5



15 in der die Substituenten

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxalkyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl oder Cyano substituiertes Aryl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylalkyl, oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gemeinsam eine gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy und/oder Halogen ein- bis zweifach substituierte (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- oder (CH=CH)<sub>m</sub>-Gruppe, in der n für 1 bis 10 und m für 1 bis 3 steht und

25 R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl

bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Carbonylverbindung der allgemeinen Formel II

30

35 in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die obengenannte Bedeutung haben, mit einem Alkanol der allgemeinen Formel III

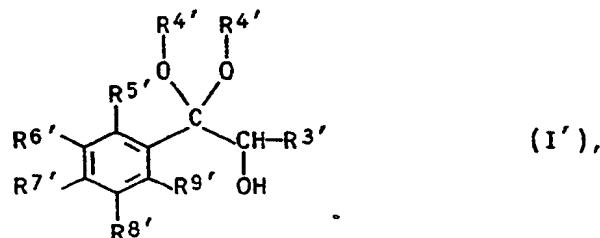
R<sup>4</sup>-OH (III),

40 in der R<sup>4</sup> die obengenannte Bedeutung hat, in Gegenwart eines Hilfselektrolyten und 0,1 bis 5 Gew.% Wasser elektrochemisch oxidiert.

2. Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Hydroxymethylarylketalen der allgemeinen Formel I

45

50



in der die Substituenten

55

R<sup>3'</sup>

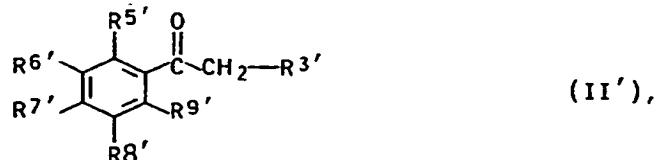
Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkinyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyloxyalkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-alkyl,

R<sup>4'</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl und

5                    R<sup>5'</sup>,R<sup>6'</sup>,R<sup>7'</sup>,R<sup>8'</sup>,R<sup>9'</sup>                    unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-bis C<sub>8</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkinyloxy, Halogen, Cyano, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkenyloxy carbonyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkinyloxy carbonyl oder R<sup>5'</sup> und R<sup>6'</sup> oder R<sup>6'</sup> und R<sup>7'</sup> gemeinsam eine gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy und/oder Halogen ein- bis zweifach substituierte (CH<sub>2</sub>)<sub>n'</sub>- oder (CH=CH)<sub>m'</sub>-Gruppe, in der n' für 1 bis 10 und m' für 1 bis 3 steht,  
10                    dadurch gekennzeichnet, daß man ein Arylmethylketon der allgemeinen Formel II'

10

15



20

in der R<sup>3'</sup> die oben genannten Bedeutungen haben, mit einem Alkanol der allgemeinen Formel III'

R<sup>4'</sup>-OH      (III'),

in der R<sup>4'</sup> die oben genannten Bedeutungen hat, in Gegenwart eines Hilfselektrolyten und 0,1 bis 5 Gew.-% Wasser elektrochemisch oxidiert.

25

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines Hilfselektrolyten und 0,1 bis 5 Gew.-% Wasser durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man für die elektrochemische Oxidation einen Elektrolyten der Zusammensetzung

30                    1 bis 49 Gew.% Carbonylverbindung der Formel II,  
35                    50 bis 98,9 Gew.% eines Alkanols der Formel III,  
                         0,1 bis 5 Gew.% eines Hilfselektrolyten und  
                         0,1 bis 5 Gew.% Wasser

verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrochemische Oxidation an Graphitelektroden durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrochemische Oxidation bei Temperaturen von (-20) bis 60 °C und bei Stromdichten von 0,5 bis 25 A/dm<sup>2</sup> durchführt.
- 45                    7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hilfselektrolyte Jodide oder Bromide einsetzt.

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)		
X	ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG, Teil B, Band 31B, Nr. 2, 1976, Seiten 175-177; B.F. BECKER et al.: "Elektrochemische Synthesen, V. Die anodische alpha-Hydroxylierung von Isobutyraldehyd" * Das ganze Dokument * - - -	1,4,5,6	C 25 B 3/02		
P,A	TETRAHEDRON, Band 47, Nr. 4/5, 28. Januar 1991, Seiten 895-905, Pergamon Press plc; G.I. NIKISHIN et al.: "Electrochemical oxidation of ketones in methanol in the presence of alkali metal bromides" * Das ganze Dokument * - - - -	2			
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)		
			C 25 B 3		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
Den Haag	13 September 91	GROSEILLER PH.A.			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze					
E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument					